

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 149 007

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	149 007	(44)	24.06.81	Int. Cl. ³ 3(51) A 01 N 39/02 A 01 N 33/22
(21)	AP A 01 N / 219 063	(22)	14.02.80	
(31)	P 29 06 087.5	(32)	17.02.79	(33) DE

(71) siehe (73)

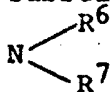
(72) Förster, Heinz, Dr.; Eue, Ludwig, Dr.; Schmidt, Robert R., Dr., DE

(73) Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Herbizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Mittel mit einem Gehalt an neuen Phenoxy-carbonsäure-carbonylalkylestern. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln mit verbesserter herbizider Wirkung, breitem Wirkungsspektrum und guter Verträglichkeit in Kulturpflanzen. Erfindungsgemäß enthalten die neuen Mittel als Wirkstoff Phenoxy-carbonsäure-carbonylalkylester der Formel I, in welcher R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen. Weiterhin bedeuten beispielsweise R⁵ Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, den Rest



R⁶ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl; R⁷ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, Alkenyl, Alkinyl u.a.; X Wasserstoff oder Chlor. - Formel I -

-4- 219063

Berlin, den 6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Herbizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft herbizide Mittel mit einem Gehalt an neuen Phenoxycarbonsäure-carbonyl-alkylestern, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Phenoxycarbonsäure-ester herbizide Eigenschaften besitzen. So können zum Beispiel 5-(2-Chlor-4-trifluor-methyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäure-methylester und 5-(2-Chlor-4-trifluor-methyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäure-ethylester zur Unkrautbekämpfung verwendet werden (vgl. US-PS 4 093 446 und DE-OS 2 311 638). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist sowohl bei einem Einsatz nach dem Pre-emergence- als auch nach dem Post-emergence-Verfahren gut. Nachteilig ist jedoch, daß einige schwierig zu bekämpfende Unkräuter und Ungräser nicht immer voll erfaßt werden. Darüber hinaus ist die Verträglichkeit in einigen Kulturen, z. B. Getreide, nicht immer voll ausreichend.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln mit verbesserter herbizider Wirkung, breitem Wirkungsspektrum und guter Pflanzenverträglichkeit in allen Nutzpflanzenkulturen.

219063 - 2 .

6.6.1980

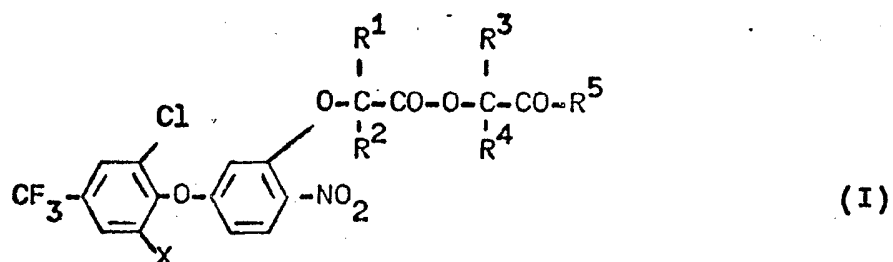
AP C 07 C/219 063

56 890/11

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Phenoxy-carbonsäure-carbonylalkylester aufzufinden, welche die geforderten Eigenschaften aufweisen und die als Wirkstoff in herbiziden Mitteln geeignet sind.

Es wurden nun neue Phenoxy-carbonsäure-carbonylalkylester der Formel



in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

R^5 für Hydroxy, oder für gegebenenfalls durch Alkoxy, Alkylthio, Dialkylamino, Cyano oder Halogen substituiertes Alkoxy, für Alkenoxy, Alkinoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht oder für den Rest

$\begin{matrix} & R^6 \\ & \diagup \\ N & \\ & \diagdown \\ & R^7 \end{matrix}$ steht, worin

R^6 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Alkoxy, Alkylthio, Dialkylamino oder Cyano substituiertes Alkyl, für Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl, für gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy, Alkylthio,

219063

- 3 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Alkoxycarbonyl, Halogen, Halogenalkyl und/oder Nitro substituiertes Aryl steht,

R^7 für gegebenenfalls durch Alkoxy, Alkylthio, Dialkylamino oder Cyano substituiertes Alkyl, für Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aralkyl, für gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkoxycarbonyl, Halogen, Halogenalkyl und/oder Nitro substituiertes Aryl steht, oder

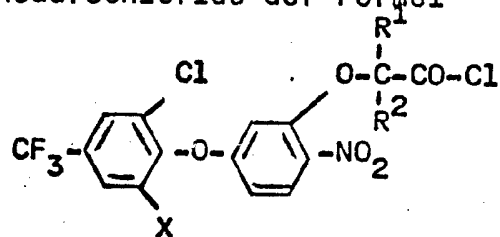
R^6 und R^7 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten, gegebenenfalls ganz oder teilweise ungesättigten und/oder gegebenenfalls benzannelierten Mono- oder Bicyclus mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen stehen, welcher gegebenenfalls 1 bis 3 weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom als Heteroatome enthält,

und

X für Wasserstoff oder Chlor steht,

gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man Phenoxy-carbonsäure-carbonylalkylester der Formel (I) erhält, wenn man Phenoxy-carbonsäurechloride der Formel



(II)

219063 - 4 -

6.6.1980

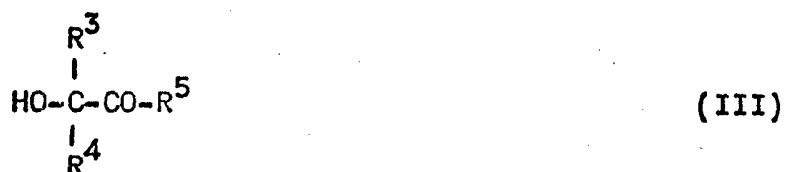
AP C 07 C/219 063

56 890/11

in welcher

R^1 , R^2 und X die oben angegebene Bedeutung haben,

mit α -Hydroxy-carbonsäurederivaten der Formel



in welcher

R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Phenoxycarbon-säure-carbonylalkylester der Formel (I) starke herbizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Phenoxy-carbonsäure-carbonylalkylester eine wesentlich bessere herbizide Wirkung als die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen 5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäure-methylester und 5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäure-ethylester, welches die chemisch nächstliegenden Stoffe gleicher Wirkungsrichtung sind. Vorteilhaft ist vor allem, daß sich die erfindungsgemäßen Stoffe insbesondere bei einer Anwendung nach dem Pre-emergence-Verfahren besser zur Vernichtung von schwierig zu bekämpfenden Unkräutern und Ungräsern,

219063

- 5 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

wie Galium und Cyperus, eignen als die genannten vorbe-
kannten Stoffe. Außerdem zeichnen sich die erfindungsge-
mäßten Wirkstoffe bei einer Post-emergence-Applikation durch
eine bessere Verträglichkeit bei Getreide aus als die er-
wähnten vorbekannten Stoffe.

Die erfindungsgemäßen Phenoxy-carbonsäure-carbonylalkylester
sind durch die Formel (I) allgemein definiert. In dieser
Formel stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander
vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl, R^5 steht vor-
zugsweise für Hydroxy, für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -
Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Di- C_1 - C_4 -alkylamino, Cyano oder
Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, für C_3 - C_8 -Alkenoxy,
 C_3 - C_6 -Alkinoxy, Benzyloxy oder Phenoxy oder für den Rest



R^6 vorzugsweise für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch
 C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Di- C_1 - C_4 -alkylamino oder
Cyano substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, für C_3 - C_8 -Alkenyl,
 C_3 - C_6 -Alkynyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Benzyl, Phenyläthyl
oder für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -
Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Fluor,
Chlor, Brom, Trifluoromethyl oder Nitro substituiertes
Phenyl steht,

R^7 vorzugsweise für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxy,
 C_1 - C_4 -Alkylthio, Di- C_1 - C_4 -Alkylamino oder Cyano sub-
stituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, für C_3 - C_8 -Alkenyl, C_3 - C_6 -
Alkynyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Benzyl, Phenylethyl oder
für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy,
 C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Fluor, Chlor,

219063

- 6 -

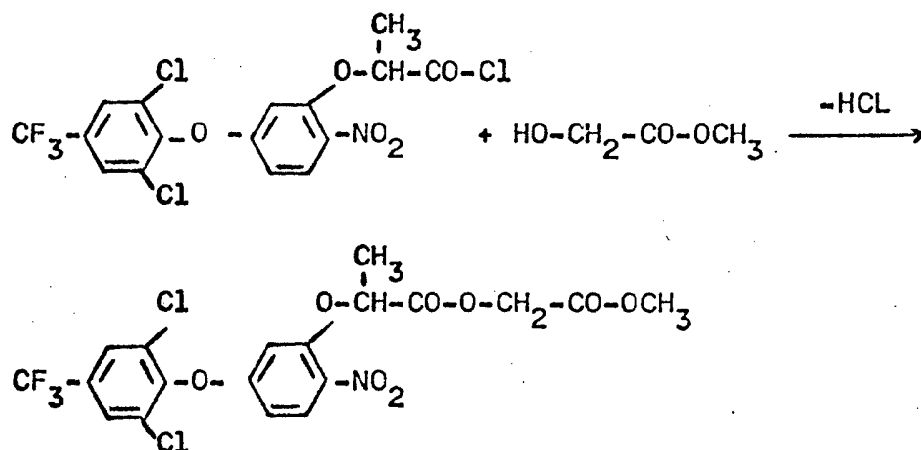
6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Brom, Trifluoromethyl oder Nitro substituiertes Phenyl steht, oder R^6 und R^7 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, vorzugsweise für jeweils gegebenenfalls durch 1 oder 2 Methyl- oder Ethylgruppen substituiertes Pyrrolidyl oder Morpholinyl, für jeweils gegebenenfalls durch 1 bis 3 Methyl- oder Äthylgruppen substituiertes Piperidyl, Indolyl, Tetrahydroindolyl, Perhydroindolyl, Tetrahydrochinolyl, Tetrahydroisochinolyl, Perhydrochinolyl, Perhydroisochinolyl, Perhydrothiazolyl oder Perhydroazepinyl stehen. X steht vorzugsweise für Wasserstoff oder Chlor.

Verwendet man 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-Phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäure-chlorid und Hydroxyessigsäuremethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten Phenoxycarbonsäurechloride

219063 - 7 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

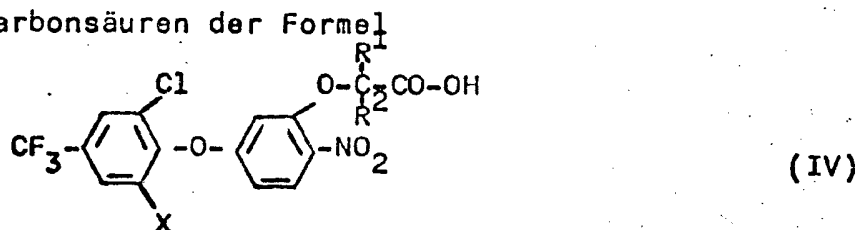
56 890/11

sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 , R^2 und X vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt werden.

Als Beispiele für die Phenoxy-carbonsäurechloride der Formel (II) seien genannt:

5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy- und 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäurechlorid.

Die Phenoxy-carbonsäurechloride der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach üblichen Methoden herstellen (vgl. US-PS 4 093 446). Die bisher noch nicht bekannten Phenoxy-carbonsäurechloride lassen sich synthetisieren, indem man Phenoxy-carbonsäuren der Formel



in welcher

R^1 , R^2 und X die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Chlorierungsmitteln wie z. B. Thionylchlorid, gegebenenfalls unter Verwendung von Verdünnungsmitteln wie z. B. Benzol oder Ethylenchlorid, bei Temperaturen zwischen 10 und 100 °C umgesetzt und destillativ leicht flüchtige Komponenten nach dem Ende der Reaktion entfernt.

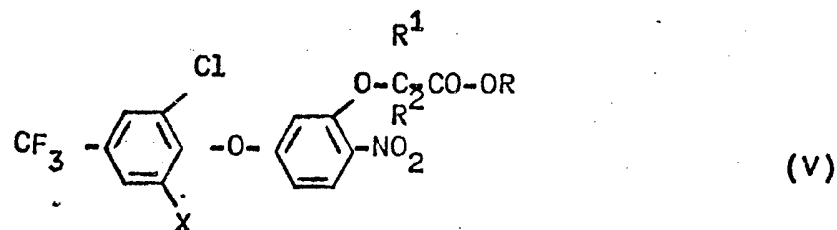
219063 - 8 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Die Phenoxycarbonsäuren der Formel (IV) sind ebenfalls bekannt oder lassen sich nach üblichen Verfahren herstellen (vgl. UB-PS 4 093 446). So erhält man die Verbindungen der Formel (IV), indem man Phenoxycarbonsäureester der Formel



in welcher

R^1 , R^2 und X die oben angegebene Bedeutung haben und

R für Alkyl (insbesondere für Methyl oder Ethyl) steht, mit wäßrigen Alkalihydroxidlaugen, vorzugsweise mit Natronlauge oder Kalilauge, welche gegebenenfalls mit organischen Lösungsmitteln wie z. B. Methanol, Ethanol oder Dioxan verdünnt sind, bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C umgesetzt.

Als Beispiele für die Phenoxycarbonsäuren der Formel (V) seien genannt:

5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy- und 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäure.

Auch die Phenoxycarbonsäureester der Formel (V) sind bekannt oder lassen sich nach üblichen Verfahren herstellen (vgl.

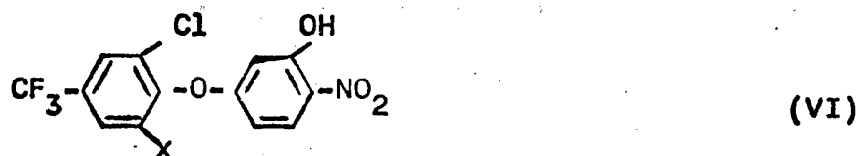
219063 - 9 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

US-PS 4 093 446). So erhält man die Verbindungen der Formel (V), indem man Phenol-Derivate der Formel



in welcher
X die oben angegebene Bedeutung hat,
bzw. deren Natrium- oder Kaliumsalze,
mit α -Halogen-carbonsäureestern der Formel



in welcher
 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
R für Alkyl (insbesondere für Methyl oder Ethyl)
steht und
Hal für Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels wie
z. B. Natriummethylat oder Kaliumcarbonat und gegebenen-
falls unter Verwendung eines polaren Verdünnungsmittels
wie z. B. Methanol, Acetonitril oder Sulfolan, bei Tem-
peraturen zwischen 20 und 100 °C umgesetzt.

219063

- 10 -

6.6.1980

AR C 07 C/219 063

56 890/11

Als Beispiele für die Phenoxycarbonsäureester der Formel (V) seien genannt:

5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy- und 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäuremethylester und -ethylester.

Die Phenolderivate der Formel (VI) sind bekannt (vergleiche US-PS 4 093 446). Als Beispiele für die Phenol-Derivate der Formel (VI) seien genannt:

5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-phenol und 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-phenol.

Bekannt sind auch die α -Halogen-carbonsäureester der Formel (VII). Als Beispiele hierfür seien genannt:

α -Chlor-propionsäuremethylester und -ethylester sowie α -Brom-propionsäuremethylester und -ethylester.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten α -Hydroxycarbonsäure-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^3 , R^4 und R^5 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden.

Die α -Hydroxy-carbonsäure-Derivate der Formel (III) sind bekannt oder lassen sich nach üblichen Verfahren herstellen (vgl. DE-OS 2 201 432).

Die zum Teil noch nicht bekannten α -Hydroxy-carbonsäureamide der Formel

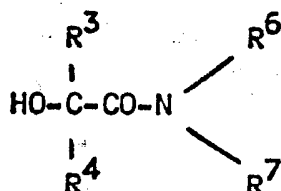
219063

- 11 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

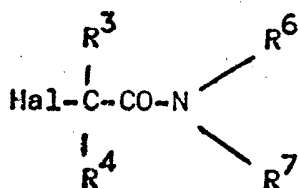


(III a)

in welcher

 $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^6$ und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält man beispielsweise, indem man α -Halogen-carbonsäureamide der Formel

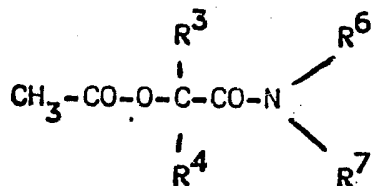


(VIII)

in welcher

 $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^6$ und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben und Hal für Chlor oder Brom steht,

in einer ersten Stufe mit überschüssigem Natrium- oder Kaliumacetat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators wie z. B. Tetrabutylammoniumbromid und gegebenenfalls unter Verwendung eines Verdünnungsmittels wie z. B. Essigsäure oder Toluol, bei Temperaturen zwischen 20 und 200 °C umgesetzt und in einer zweiten Stufe die dabei entstehenden Acetoxycarbonsäureamide der Formel



(IX)

219063 - 12 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

in welcher

R^3 , R^4 , R^6 und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben, durch Umsetzung mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Temperaturen zwischen 20 und 150 °C entacyliert.

Als Beispiele für die α -Hydroxy-carbonsäurederivate der Formel (III) seien genannt:

Hydroxy-essigsäure-, α -Hydroxy-propionsäure- und α -Hydroxy-iso-buttersäuremethylester, -ethylester, -n-propylester, -iso-propylester, -n-butylester, -iso-butylester, -sek.-butylester, -tert.-butylester, -benzylester, -phenylester, -methanamid, -ethanamid, -n-propylamid, -iso-propylamid, -n-butylamid, -iso-butylamid, -dimethanamid, -diethanamid, -di-n-propylamid, -di-iso-propylamid, -N-methyl-N-iso-propylamid, -N-methyl-N-iso-butylamid, -N-methyl-N-sek.-butylamid, -di-(2-ethylhexyl)-amid, -N-methyl-N-(2-cyanoethyl)-amid, -di-(2-methoxy-ethyl)-amid, -diallylamid, -N-methyl-N-propargylamid, -N-methyl-N-(1-methyl-propargyl)-amid, -dipropargylamid, -cyclopentylamid, -N-methyl-N-cyclopentylamid, -cyclo-hexylamid, -N-methyl-N-cyclohexylamid, -anilid, -2-nitro-, 3-nitro- und -4-nitro-phenylamid, -2-chlor-, -3-chlor- und -4-chlorphenylamid, -2,4-dichlor-, -2,5-dichlor-, -3,4-dichlor-, und -3,5-dichlor-phenylamid, -2-methyl-, -3-methyl- und -4-methyl-phenylamid, -N-methylanilid, -N-methyl-N-(2-methyl-phenyl)-amid, -N-methyl-N-(2-nitrophenyl)-, -N-methyl-N-(3-nitrophenyl)-, -N-methyl-N-(4-nitrophenyl)-amid, -N-methyl-N-(2-chlorphenyl)-, -N-methyl-N-(3-chlorphenyl)-, -N-methyl-N-(4-chlorphenyl)-amid, -N-methyl-N-(3-nitro-6-methyl-phenyl)-amid, -N-ethylanilid, -N-ethyl-N-(2-nitro-phenyl)-, -N-ethyl-N-(3-nitrophenyl)-, -N-ethyl-N-(4-nitro-phenyl)-amid, -N-ethyl-N-(2-chlor-phenyl)-, -N-ethyl-N-(3-chlor-phenyl)-, -N-ethyl-

219063

- 13 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

N-(4-chlor-phenyl)-amid, -N-ethyl-N-(3-nitro-6-methyl-phenyl)-amid, -N-propyl-anilid, -N-propyl-N-(2-nitro-phenyl)-, -N-propyl-N-(3-nitro-phenyl)-, -N-propyl-N-(4-nitro-phenyl)-amid, -N-propyl-N-(2-chlor-phenyl)-, -N-propyl-N-(3-chlor-phenyl)-, -N-propyl-N-(4-chlor-phenyl)-amid, -N-propyl-N-(2-methyl-phenyl)-, -N-propyl-N-(3-methyl-phenyl)-, -N-propyl-N-(4-methyl-phenyl)-amid, -N-propyl-N-(3-nitro-6-methyl-phenyl)-amid, -N-butyl-anilid, -N-butyl-N-(2-nitro-phenyl)-, -N-butyl-N-(3-nitro-phenyl)-, -N-butyl-N-(4-nitro-phenyl)-amid, -N-butyl-N-(2-chlor-phenyl)-, -N-butyl-N-(3-chlor-phenyl), -N-butyl-N-(4-chlor-phenyl)-amid, -N-butyl-N-(2-methyl-phenyl)-, -N-butyl-N-(3-methyl-phenyl)-, -N-butyl-N-(4-methyl-phenyl)-amid, -N-butyl-N-(3-nitro-6-methyl-phenyl)-amid, -N-isobutyl-anilid, -N-iso-butyl-N-(2-nitro-phenyl)-, -N-iso-butyl-N-(3-nitro-phenyl)-, -N-iso-butyl-N-(4-nitro-phenyl)-amid, -N-iso-butyl-N-(2-chlor-phenyl)-, -N-iso-butyl-N-(3-chlor-phenyl)-, -N-iso-butyl-N-(4-chlor-phenyl)-amid, -N-iso-butyl-N-(2-methyl-phenyl)-, -N-iso-butyl-N-(3-methyl-phenyl)-, -N-iso-butyl-N-(4-methyl-phenyl)-amid, -N-iso-butyl-N-(3-nitro-6-methyl-phenyl)-amid, -naphth(1)ylamid, -naphth(2)ylamid, -N-methyl-N-naphth-(1)ylamid, -N-methyl-N-naphth(2)ylamid, -N-ethyl-N-naphth(1)ylamid, -N-ethyl-N-naphth(2)ylamid, -N-n-propyl-N-naphth(2)ylamid, -N-iso-propyl-N-naphth(2)ylamid, -N-n-butyl-N-naphth(2)ylamid, -N-iso-butyl-N-naphth(2)ylamid, -benzylamid, -dibenzylamid, -N-methyl-N-butylamid, -N-ethyl-N-benzylamid, -N-propyl-N-benzylamid, -N-butyl-N-benzylamid, -pyrrolidid, -2-methyl-pyrrolidid, -morpholid, -piperidid, -2-methyl-piperidid, -4-methyl-piperidid, -2,4-dimethyl-piperidid, -2,4,6-trimethyl-piperidid, -2-ethyl-piperidid, -4-ethyl-piperidid, -2,4-diethyl-piperidid, -2,4,6-triethyl-piperidid, -2-methyl-

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

219063 - 14 -

4-ethyl-piperidid, -2-ethyl-4-methyl-piperidid, 2-methyl-5-ethyl-piperidid, -2-ethyl-5-methyl-piperidid, -2-methyl-6-ethyl-piperidid, -1,2,3,4-tetrahydroindolid, -2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroindolid, -perhydroindolid, -2-methyl-perhydroindolid, -2,2-dimethyl-perhydroindolid, -1,2,3,4-tetrahydrochinolid, -2-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolid, -perhydrochinolid, -2-methyl-perhydrochinolid, -4-methyl-perhydrochinolid, -1,2,3,4-tetrahydroiso-chinolid und -perhydroisochinolid.

Die α -Halogencarbonsäureamide der Formel (VIII) sind bekannt oder können analog bekannten Verfahren hergestellt werden. Man erhält sie z. B. durch Umsetzung von α -Halogencarbonsäurehalogeniden, wie z. B. Chloracetylchlorid mit Ammoniak bzw. primären oder sekundären Aminen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z. B. Kaliumhydroxid (vergleiche J. Agric. Food Chem. 4 (1956), 518-522).

Als Beispiele für die Halogencarbonsäureamide der Formel (VIII) seien genannt:

Chloressigsäure-, α -Chlorpropionsäure- und - α -Chloroisobuttersäure-methylamid, -ethylamid, -n-propyl-amid, -iso-propylamid, -n-butylamid, -iso-butylamid, -dimethylamid, -diethylamid, -di-n-propylamid, -di-iso-propylamid, -N-methyl-N-iso-propylamid, -N-methyl-N-iso-butylamid, -N-methyl-N-sek.-butylamid, -di-(2-ethyl-hexyl)-amid, -N-methyl-N-(2-cyano-ethyl)-amid, -di-(2-methoxy-ethyl)-amid, -diallylamid, -N-methyl-N-propargyl-amid, -N-methyl-N-(1-methyl-propargyl)-amid, -dipropargyl-amid, -cyclopentylamid, -N-methyl-N-cyclopentyl-amid, -cyclohexyl-amid, -N-methyl-N-cyclohexyl-amid, -anilid, -2-nitro-, -3-nitro- und -4-nitro-phenylamid, -2-chlor- und -3-chlor- und 4-chlor-

219063

- 15 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

phenylamid, -2,4-dichlor-, -2,5-dichlor-, -3,4-dichlor- und
-3,5-dichlor-phenylamid, -2-methyl-, -3-methyl- und -4-methyl-
phenylamid, -N-methyl-anilid, -N-methyl-N-(2-methyl-phenyl)-
amid, -N-methyl-N-(2-nitro-phenyl)-, -N-methyl-N-(3-nitro-
phenyl)-, -N-methyl-N-(4-nitro-phenyl)-amid, -N-methyl-N-
(2-chlor-phenyl)-, -N-methyl-N-(3-chlor-phenyl)-, -N-methyl-
N-(4-chlor-phenyl)-amid, -N-methyl-N-(3-nitro-6-methyl-
phenyl)-amid, -N-ethyl-anilid, -N-ethyl-N-(2-nitro-phenyl)-,
-N-ethyl-N-(3-nitro-phenyl)-, -N-ethyl-N-(4-nitro-phenyl)-
amid, -N-ethyl-N-(2-chlor-phenyl)-, -N-ethyl-N-(3-chlor-
phenyl)-, -N-ethyl-N-(4-chlor-phenyl)-amid, -N-ethyl-N-(3-
nitro-6-methyl-phenyl)-amid, -N-propyl-anilid, -N-propyl-N-
(2-nitro-phenyl)-, -N-propyl-N-(3-nitro-phenyl)-, -N-propyl-
N-(4-nitro-phenyl)-amid, -N-propyl-N-(2-chlor-phenyl)-,
-N-propyl-N-(3-chlor-phenyl)-, -N-propyl-N-(4-chlor-phenyl)-
amid, -N-propyl-N-(2-methyl-phenyl)-, -N-propyl-N-(3-methyl-
phenyl)-, -N-propyl-N-(4-methyl-phenyl)-amid, -N-propyl-N-
(3-nitro-6-methyl-phenyl)-amid, -N-butyl-anilid, -N-butyl-
N-(2-nitro-phenyl)-, -N-butyl-N-(3-nitro-phenyl)-, -N-butyl-
N-(4-nitro-phenyl)-amid, -N-butyl-N-(2-chlor-phenyl)-,
-N-butyl-N-(3-chlor-phenyl)-, -N-butyl-N-(4-chlor-phenyl)-
amid, -N-butyl-N-(2-methyl-phenyl)-, -N-butyl-N-(3-methyl-
phenyl)-, -N-butyl-N-(4-methyl-phenyl)-amid, -N-butyl-N-
(3-nitro-6-methyl-phenyl)-amid, -N-isobutyl-anilid, -N-iso-
butyl-N-(2-nitro-phenyl)-, -N-iso-butyl-N-(3-nitro-phenyl)-,
-N-iso-butyl-N-(4-nitro-phenyl)-amid, -N-iso-butyl-N-(2-
chlor-phenyl)-, -N-iso-butyl-N-(3-chlor-phenyl)-, -N-iso-
butyl-N-(4-chlor-phenyl)-amid, -N-iso-butyl-N-(2-methyl-
phenyl)-, -N-iso-butyl-N-(3-methyl-phenyl)-, -N-iso-butyl-
N-(4-methyl-phenyl)-amid, -N-iso-butyl-N-(3-nitro-6-methyl-
phenyl)-amid, -naphth(1)ylamid, -naphth(2)ylamid, -N-methyl-
N-naphth(1)ylamid, -N-methyl-N-naphth(2)ylamid, -N-ethyl-N-

219063

- 16 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

naphth(1)ylamid, -N-ethyl-N-naphth(2)ylamid, -N-n-propyl-N-naphth(2)ylamid, -N-iso-propyl-N-naphth(2)ylamid, -N-n-butyl-N-naphth(2)ylamid, -N-iso-butyl-N-naphth(2)-ylamid, -benzylamid, -dibenzylamid, -N-methyl-N-benzylamid, -N-ethyl-N-benzylamid, -N-propyl-N-benzylamid, -N-butyl-N-benzylamid, -pyrrolidid, -2-methyl-pyrrolidid, -morpholid, -piperidid, -2-methyl-piperidid, -4-methyl-piperidid, -2,4-dimethyl-piperidid, -2,4,6-trimethyl-piperidid, -2-ethyl-piperidid, -4-ethyl-piperidid, -2,4-diäthyl-piperidid, -2,4,6-triethyl-piperidid, -2-methyl-4-ethyl-piperidid, -2-ethyl-4-methyl-piperidid, -2-methyl-5-ethyl-piperidid, -2-ethyl-5-methyl-piperidid, -2-methyl-6-ethyl-piperidid, -1,2,3,4-tetrahydroindolid, -2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroindolid, -perhydroindolid, -2-methyl-perhydroindolid, -2,2-dimethyl-perhydroindolid, -1,2,3,4-tetrahydrochinolid, -2-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolid, -perhydrochinolid, -2-methyl-perhydrochinolid, -4-methyl-perhydrochinolid, -1,2,3,4-tetrahydroisochinolid und -perhydroisochinolid.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt unter Verwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien in Frage.

Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether, wie Diethyl- und Dibutylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone, wie Aceton, Methyläthyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, Nitrile, wie Acetonitril und Propionitril sowie aprotisch polare Lösungs-

219063

- 17 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

mittel, wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkali-carbonate und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummethyolat bzw. -ethylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 50 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol Phenoxycarbonsäurechlorid der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 1,5 Mol, vorzugsweise 1 bis 1,2 Mol α -Hydroxy-carbonsäurederivat der Formel (III) sowie 1 bis 5 Mol Säurebindemittel ein. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Danach gibt man ein organisches Lösungsmittel, z. B. Toluol zu, und arbeitet die organische Phase wie üblich durch Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels auf.

Die neuen Verbindungen fallen teilweise in Form von Ölen an, die sich zum Teil nicht unzersetzt destillieren lassen,

219063

- 18 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

jedoch durch sogenanntes "Andestillieren", d. h. durch längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden können. Zu ihrer Charakterisierung dient der Brechungsindex.

Soweit die Produkte in fester Form anfallen, können sie durch Umkristallisation gereinigt werden. Zur Charakterisierung dient dann der Schmelzpunkt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum und können deshalb als Defolianten, Desiccanten, Krautabtötungsmittel, Keimhemmungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia,

219063 - 19 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cuburbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachia-
ria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron,
Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis,
Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium,
Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, -Triticum,
Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas,
Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Kon-
zentration zur Totalunkrautbekämpfung, z. B. auf Industrie-
und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne
Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbe-
kämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-,
Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-,
Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur
selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen ein-
gesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeigen eine sehr gute
Wirkung gegen Unkräuter und Ungräser. Sie lassen sich ins-
besondere zur Beseitigung von schwierig zu bekämpfenden
Unkräutern und Ungräsern, wie Galium und Cyperus, verwenden.

219063

- 20 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Zur weiteren Verbesserung des Wirkungsspektrums sind Kombinationen mit anderen Herbiziden möglich, vor allem mit N-Benzthiazol-2-yl-N,N'-dimethyl-harnstoff.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schäumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Träger-

219063 - 21 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

stoffe für Granulate kommen in Frage:

z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine, wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material, wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z. B. Alkylaryl-polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel, wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe, wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Formulierung oder Tankmischung möglich ist. Auch eine

219063

- 22 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Anwendung wird vorzugsweise vor dem Auflaufen der Pflanzen, also im pre-emergence-Verfahren, vorgenommen. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die aufgewandte Wirkstoffmenge kann in größeren Bereichen schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effekts ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,05 und 10 kg Wirkstoff pro ha, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 kg/ha.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Die gute herbizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

219063

- 23 -

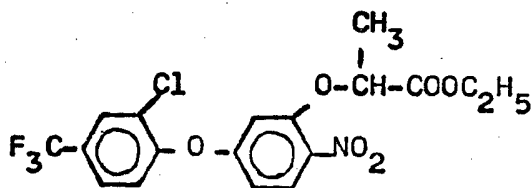
6.6.1980

AP C 07 C/219 063

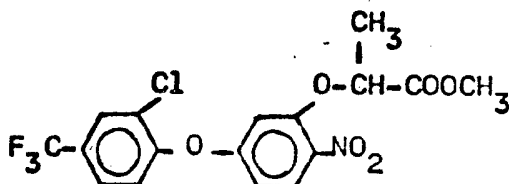
56 890/11

In diesen Beispielen werden die nachstehend angegebenen
Stoffe als Vergleichssubstanzen eingesetzt:

(A) =



(B) =



219063 - 24 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglycoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigt die im Beispiel (14) beschriebene erfindungsgemäße Verbindung eine wesentlich bessere Wirksamkeit gegen Cyperus als die bekannte Vergleichssubstanz (A).

219063

- 25 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Beispiel B

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglycoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen die in den Beispielen (2) und (13) beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen eine wesentliche bessere Wirkung gegen Galium als die bekannte Vergleichesubstanz (B).

219063

- 26 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Beispiel C

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolylglycoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge pro Flächeneinheit ausgebracht wird. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge ausgebracht wird. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigt die in dem Beispiel (14) beschriebene erfindungsgemäße Verbindung bei gleich guter Wirkung gegen *Stellaria* und *Matricaria* eine wesentlich bessere Verträglichkeit bei Weizen als die bekannte Vergleichssubstanz (A).

219063

- 27 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Beispiel D

Entlaubung und Austrocknung der Blätter bei Baumwolle

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

Baumwollpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des fünften Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach einer Woche werden der Blattfall und das Austrocknen der Blätter im Vergleich zu den Kontrollpflanzen bonitiert. Es bedeuten:

- O kein Austrocknen der Blätter, kein Blattfall
- + leichtes Austrocknen der Blätter, geringer Blattfall,
- ++ starkes Austrocknen der Blätter, starker Blattfall,
- +++ sehr starkes Austrocknen der Blätter, sehr starker Blattfall.

In diesem Test zeigen die in den Beispielen (5), (12) und (14) beschriebenen Verbindungen eine sehr gute Wirksamkeit.

219063

- 28 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Beispiel E

Wuchshemmung bei Baumwolle

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-
Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

Baumwollpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des fünften Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird der Zuwachs der Pflanzen gemessen und die Wuchshemmung in Prozent des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % Wuchshemmung den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.

In diesem Test zeigt die in dem Beispiel (12) beschriebene Verbindung eine sehr starke wuchshemmende Wirksamkeit.

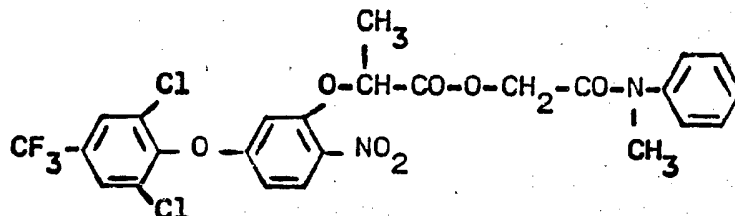
219063

- 29 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

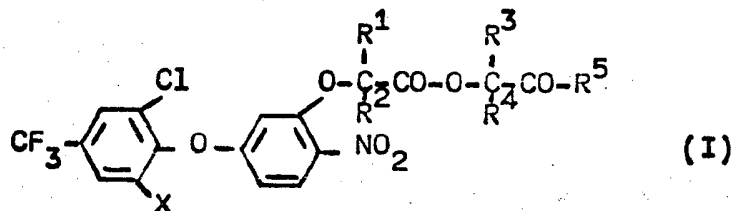
56 890/11

HerstellungsbeispieleBeispiel 1:

Eine Lösung von 12,5 g (27 mMol) 5-(2,6-Dichlor-4-trifluor-methyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäurechlorid in 30 ml Toluol wird zu einer auf 0 bis 5 °C gekühlten Lösung von 5 g (30 mMol) Hydroxy-essigsäure-N-methyl-anilid und 10 ml Pyridin in 70 ml Toluol tropfenweise gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, mit 300 ml Toluol verdünnt, neutral gewaschen, getrocknet, filtriert und eingeeengt. Man erhält 13 g (81 % der Theorie) 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäure-(N-methyl-N-phenyl-carbamoylmethyl)-ester in Form eines gelbstichigen Oles vom Brechungsindex

n_D^{24} : 1,5607.

Analog Beispiel 1 werden die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt:

Tabelle 1

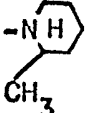
219063

- 30 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Bei- spiel- Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C); Brechungsindex
2	H	H	CH ₃	H	H	-OC ₄ H ₉ -n	n _D ²⁴ : 1,5227
3	H	H	CH ₃	H	H	-N(CH ₃)- 	n _D ²⁴ : 1,5606
4	H	H	H	H	H	-OC ₂ H ₅	88
5	H	H	CH ₃	H	H	-N(CH ₃) ₂	n _D ²⁴ : 1,5235
6	H	H	CH ₃	H	H	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂	n _D ²⁴ : 1,5124
7	H	H	CH ₃	H	H	-NH- 	n _D ²⁴ : 1,5132
8	H	H	CH ₃	H	H	-NH- 	n _D ²⁵ : 1,5215
9	H	H	CH ₃	H	H	-NH-  -CH ₃	n _D ²⁴ : 1,5312
10	H	H	CH ₃	H	CH ₃	-N(CH ₃)- 	n _D ²⁴ : 1,5760
11	H	H	CH ₃	H	CH ₃	-OC ₂ H ₅	n _D ²¹ : 1,5221
12	Cl	H	CH ₃	H	H	-OC ₄ H ₉ -n	n _D ²⁴ : 1,5606
13	H	H	CH ₃	H	H	-OC ₂ H ₅	n _D ²⁴ : 1,5297
14	Cl	H	CH ₃	H	H	-OC ₂ H ₅	n _D ²⁴ : 1,5330
15	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	-OC ₂ H ₅	74

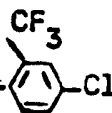
219063

- 31 -

6.6.1980

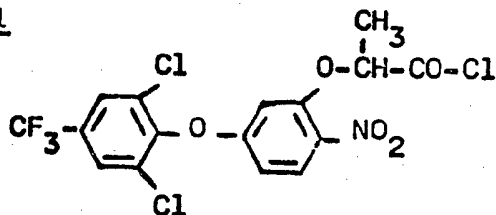
AP C 07 C/219 063

56 890/11

Bei- spiel Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C); Brechungsindex
16	Cl	H	CH ₃	H	H	-N(CH ₂ - ) ₂	44
17	Cl	H	CH ₃	H	H	-NH- 	60
18	Cl	H	CH ₃	H	H	-NH- 	46
19	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	-N() CH ₃	132
20	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-OC ₂ H ₅	n _D ²² : 1,5319
21	Cl	H	CH ₃	H	H	-OCH ₃	n _D ^{21,5} : 1,542

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden Phenoxycarbonsäurechloride können beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

Beispiel II-1



219063 - 32 -

5.6.1980

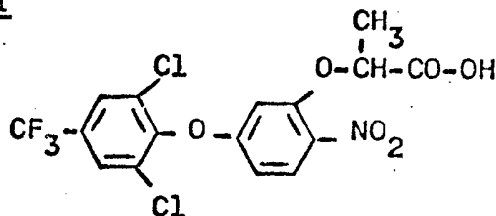
AP C 07 C/219 063

56 890/11

9,7 g (82 mMol) Thionylchlorid werden bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer Lösung von 30 g (68 mMol) 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäure und 0,5 ml Dimethylformamid in 100 ml 1,2-Dichlorethan gegeben. Die Mischung wird 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man gibt Aktivkohle dazu, filtriert und engt ein. Nach Digerieren des öligen Rückstandes mit 100 ml Ligroin erhält man 26,2 g (84 % der Theorie) 5-(2,6-Dichlor-4-trifluor-methyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäurechlorid in Form gelber Kristalle vom Schmelzpunkt 92 °C.

Die als Vorprodukte benötigten Phenoxy-carbonsäuren können beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

Beispiel IV-1



135 g (0,3 Mol) 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäuremethylester und 30 ml konzentrierter Natronlauge werden in 400 ml Acetonitril und 150 ml Wasser 24 Stunden bei 20 °C gerührt. Die Lösung wird eingengt, der Rückstand in 500 ml Wasser aufgenommen und mit 50 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert. Man erhält 93 g (71 % der Theorie) 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäure mit in Form blaßgelber Kristalle mit dem Schmelzpunkt 146 °C (nach Umkristallisation aus Toluol/Cyclohexan).

219063 - 33 -

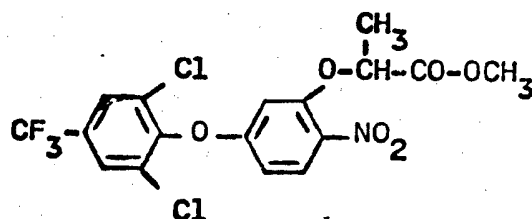
6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Die als Vorprodukte benötigten Phenoxycarbonsäureester können wie folgt hergestellt werden:

Beispiel V-1



40 g (0,24 Mol) α -Brom-propionsäuremethylester werden tropfenweise zu einer auf 50 °C erwärmten Mischung aus 73,6 g (0,2 Mol) 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-phenol, 32 g Kaliumcarbonat und 200 ml Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann in 1 l Wasser gegossen und mit 1 l Toluol extrahiert. Die Toluolphase wird mit 300 ml 1n wäßriger Natronlauge und dann mit 500 ml Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man als Öl, welches bei Zugabe von Methanol kristallisiert, 74 g (81 % der Theorie) 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro- α -phenoxy-propionsäuremethylester mit dem Schmelzpunkt 78 °C.

219063

- 34 -

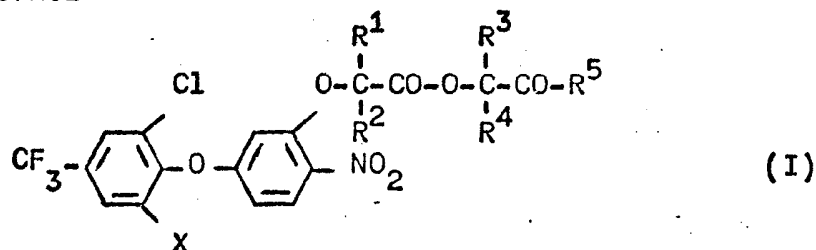
6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

Erfindungsanspruch

1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Phenoxy-carbonsäure-carbonylalkylester der Formel



in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

R^5 für Hydroxy, oder für gegebenenfalls durch Alkoxy, Alkylthio, Dialkylamino, Cyano oder Halogen substituiertes Alkoxy, für Alkenoxy, Alkinoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht oder für den Rest



R^6 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Alkoxy, Alkylthio, Dialkylamino oder Cyano substituiertes Alkyl, für Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl, für gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkoxycarbonyl, Halogen, Halogenalkyl und/oder Nitro substituiertes Aryl

steht,

219063

- 35 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

- R^7 für gegebenenfalls durch Alkoxy, Alkylthio, Dialkylamino oder Cyano substituiertes Alkyl, für Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aralkyl, für gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkoxycarbonyl, Halogen, Halogenalkyl und/oder Nitro substituiertes Aryl
- steht, oder
- R^6 und R^7 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten, gegebenenfalls ganz oder teilweise ungesättigten und/oder gegebenenfalls benzannelierten Mono- oder Bicyclus mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen stehen, welcher gegebenenfalls 1 bis 3 weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom als Heteroatom(e) enthält,
- und
- X für Wasserstoff oder Chlor steht neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

2. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, gekennzeichnet dadurch, daß man Phenoxycarbonsäure-carbonylalkylester der Formel (I) auf Unkräuter oder deren Lebensraum einwirken läßt.

3. Verwendung von Phenoxycarbonsäure-carbonylalkylestern der Formel (I), gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Unkräutern eingesetzt werden.

219063

- 36 -

6.6.1980

AP C 07 C/219 063

56 890/11

4. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man Phenoxycarbonsäure-carbonylalkylester der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
5. Verwendung von Phenoxycarbonsäure-carbonylalkylestern der Formel (I), gekennzeichnet dadurch, daß sie als Defolianten und Desiccants eingesetzt werden.